



TITLE:

Synthesis and Functionalization of Fused Aromatic Ring-layered Compounds(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Tatsuya, Nakano

CITATION:

Tatsuya, Nakano. Synthesis and Functionalization of Fused Aromatic Ring-layered Compounds. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19006>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	中野 辰哉
論文題目	Synthesis and Functionalization of Fused Aromatic Ring-layered Compounds (縮環芳香環積層分子の合成とその機能化)		
(論文内容の要旨)			
<p>本博士論文は、剛直な足場分子を用いた芳香環積層構造を持つ高分子の合成とその構造・物性解明に関して結果をまとめたものであり、2部7章構成からなっている。共役系高分子は主鎖に沿って π 電子が非局在化することによって特異な光学特性や電氣的性質を有することが知られており、有機 EL 材料や塗布型有機薄膜太陽電池などの様々な分野で応用が検討されている材料である。しかしながら、その多くは主鎖状の結合を介して共役が拡張するスループンド共役によるものである。一方、重なりあった π 電子雲は空間を介して相互作用することによりスルースペース共役を示す。しかしながら、このスルースペース共役を利用した共役系高分子はほとんど報告されておらず、その物性解明に興味を持たれている。</p> <p>芳香環積層高分子は剛直な足場骨格に芳香族化合物を導入することで、主鎖内で芳香環が面と面に向かい合った高分子であり、芳香環の間でスルースペース共役によってエネルギー・電荷輸送能を有するため、次世代材料として注目を集めている。積層構造を構築する足場分子としてはキサンテンに着目した。この分子は剛直で平面性の高い構造を有し、その 4,5 位に対して容易に芳香環を導入することが可能である。そのため、この分子を足場として高分子化することにより、主鎖内で芳香環が分子内に向かい合った構造となる。本博士論文では、この芳香環積層高分子の新たな機能性の発現を目的として、積層させる新たな芳香環の探索を行い、得られた高分子の光学特性に関して検討を行った。また、末端基を修飾することによる機能発現に関して検討を行った。</p> <p>第1部は第1章から第4章で構成されており、縮環芳香環積層高分子の合成・構造・機能に関してまとめている。縮環芳香環は広い π 共役平面を持ち、光学的・電子的に特異な性質も有している。そのため、積層構造において共役平面の重なりが大きくなり、効率的なエネルギー・電荷輸送が可能となる。また、縮環芳香環の種類によって発光特性・電荷輸送特性とその性質を変化させることが期待される。</p> <p>第1章では、アントラセン積層オリゴマーの合成・構造・機能に関してまとめている。芳香環積層高分子では主鎖内において積層した芳香環間の相互作用が重要な要素となっているが、その芳香環の積層枚数による物性の変化に関して知見が得られていなかった。本章では段階的に積層枚数の異なるオリゴマーを合成し、その光学特性に関して検討を行った。光学測定により、基底状態と励起状態におけるスルースペース共役長を見積もることができた。</p> <p>第2章では、アントラジチオフエン積層分子の合成・構造・機能に関してまとめている。本章では土台分子としてキサンテン骨格以外にビフェニレン骨格を用いることで積層状態の異なる構造の構築に成功した。光学測定の結果より、どちらの構造においても基底状態において共役長の拡張が観測された。さらに、時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) の計算結果より、この共役長の拡張はアントラジチオフエン同士の相互作用によって新たな吸収帯が形成されたためであることが明らかになった。</p> <p>第3章では、ピレン積層高分子の合成・構造・機能に関してまとめている。2,7-置換ピレンを導入した2枚、3枚積層オリゴマーと高分子をそれぞれ合成し、その光学特性に関して</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	中野 辰哉
<p>詳細な検討を行った。得られた高分子は主鎖内で積層した構造を有することが明らかとなり、基底・励起の両状態において電子的な相互作用によるスルースペース共役の拡張が確認された。また、得られた高分子は強い発光特性を示し、有機 EL 材料としての応用が期待される。</p> <p>第 4 章では、ヘキサベンゾコロネン積層高分子の合成・構造・機能に関してまとめている。ヘキサベンゾコロネンは立体障害が大きく、重合反応によって高分子量体を得られない問題点があった。そこで重合条件の最適化を行うことによって重合度 11 の高分子量体を得ることに成功した。光学測定の結果より、ヘキサベンゾコロネン間で強い π-π 相互作用の存在が明らかとなった。また、得られた高分子は非常に安定であり、正孔輸送材料としての応用が期待される。</p> <p>第 2 部では第 5 章から第 7 章で構成されており、芳香環積層高分子の末端基修飾に関してまとめている。芳香環積層高分子の末端基は、主鎖内で積層した芳香環と向い合って配置させることが可能である。そのため、末端基を修飾することによって芳香環積層高分子の特性に直接影響をおよぼすことが期待できる。そこで、末端基を修飾することによる光学特性への影響や新たな機能発現に関して検討を行った。</p> <p>第 5 章では、末端基の修飾による芳香環積層高分子の光学特性の変化に関してまとめている。末端基に対してフェロセン、ニトロベンゼンといった蛍光消光剤を導入した高分子は、導入していない高分子と比較して明らかに高い蛍光消光作用を示すことが明らかとなった。このことより、芳香環積層高分子のエネルギー移動は高分子末端にまで十分に作用しており、末端基を修飾することによって効果的に物性に影響をおよぼすことができることが示唆された。</p> <p>第 6 章では、末端基の修飾による芳香環積層高分子に対するセンシング機能付与に関してまとめている。末端基は第 1 章で用いられた手法である段階的合成法によって、オリゴマー末端に確実に導入を行った。末端基をアザクラウンエーテル、フェノール系クラウンエーテルと変更することによって、それぞれ金属イオン、キラルアミンをセンシングすることに成功した。この高分子は化学センサーとしての応用が期待される。</p> <p>第 7 章では、分子量・末端基を制御しながら高分子を合成可能な触媒連鎖重合の芳香環積層高分子への適用に関してまとめている。官能基を高分子末端に修飾する時、通常の重合方法では末端基の導入率が低く、完全に修飾を行うには段階的に合成を行ってオリゴマーとして合成しなければならない問題がある。そこで、末端基を修飾しながら重合反応を行うことができる触媒連鎖重合に着目した。重合条件の検討の結果、トランスメタル化が律速段階であり、その段階に関与する助触媒の選択が高分子量体を作り出す重要な要素であることが明らかとなった。また、実際に末端基が導入され、制御された芳香環積層高分子が生成していることを明らかにした。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本博士論文は、芳香環積層構造を持つ高分子の合成とその構造・物性解明に関して結果をまとめたものである。積層した芳香環は、その間をスルースペース相互作用により共役が拡張するとともに、高効率なエネルギー輸送能、キャリア輸送能を有するため次世代材料として注目を集めている。本研究により得られた結果の概要は以下の通りである。

1. 第1章では、段階的合成法によって芳香環の積層枚数が異なる芳香環積層オリゴマーの合成に成功している。その結果、積層枚数による光学特性の変化とスルースペース共役の共役長について詳しい知見を得ることができた。
2. 第2章から第4章までにまとめられている縮環芳香環積層高分子の合成とその構造・物性解明に関しての研究では、重合条件を検討することによって、これまで立体障害が大きく合成が困難であった縮環芳香環についても高分子量体を得ることに成功している。得られた高分子は共役長の拡張が確認され、分子ワイヤーへの応用の他、縮環芳香環の種類によって有機 EL 材料や電荷輸送材料への応用も大いに期待できる。
3. 第5章から第6章までにまとめられている芳香環積層高分子の末端基の影響に関しての研究では、末端基を適切に選択することによって、主鎖内のスルースペース共役に影響を与え、光学特性を大きく変化させることが明らかとなった。また、末端基をクラウンエーテルにすることによって金属イオンやキラルアミンなどに対するセンシング機能の付与に成功した。化学センサーとしての応用が大いに期待できる。
4. 第7章では、触媒連鎖重合の芳香環積層高分子への適応に関して研究を行った。重合条件を検討することによって、重合反応中のトランスメタル化が律速段階となっており、助触媒がこの過程に大きく関与することを明らかにした。また、末端基の導入と制御された高分子の生成を確認することができた。

本論文は、芳香環積層構造を持つ高分子の構築方法及び、得られた化合物の構造解析並びに機能評価に関する新たな指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年2月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。